

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106534

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

C01G 53/00

H01M 4/58

(21)Application number : 11-285042

(71)Applicant : TANAKA CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 06.10.1999

(72)Inventor : KOBAYASHI TORU

ITO HIROYUKI

USUI TAKESHI

SHIMAKAWA MAMORU

IIDA TOKUYOSHI

(54) MULTIPLE METALLIC HYDROXIDE AS RAW MATERIAL OF ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE LIQUID BATTERY AND LITHIUM MULTIPLE METALLIC OXIDE FOR THE ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To synthesize a multiple metallic hydroxide as a raw material of an active material for a nonaqueous electrolyte liquid battery and a lithium multiple metallic oxide for the active material which have high tap density and scarcely have remaining anionic impurities.

SOLUTION: Instead of solid-soluted and coprecipitating all metals to nickel hydroxide, the metals which extremely lessen the tap density and the metals having the valence of trivalence or more are applied over the surface of the nickel hydroxide without being solid-soluted and coprecipitated thereto.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-106534

(P2001-106534A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	フィート* (参考)
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-285042

(22) 出願日 平成11年10月6日 (1999.10.6)

(71) 出願人 592197418

株式会社田中化学研究所

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10

(72) 発明者 小林 徹

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株

式会社田中化学研究所内

(72) 発明者 伊藤 博之

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株

式会社田中化学研究所内

(72) 発明者 白井 猛

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株

式会社田中化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池活物質用原料複合金属水酸化物及び活物質リチウム複合金属酸化物

(57) 【要約】

【課題】 タップ密度が高く、不純物陰イオン残存量が少ない非水電解液電池活物質用原料複合金属水酸化物及び活物質リチウム複合金属酸化物を合成することを目的とする。

【解決手段】 すべての金属を水酸化ニッケルに固溶／共沈させるのではなく、タップ密度を著しく低下させる金属、及び3個以上の原子価をとる金属は固溶／共沈させずに水酸化ニッケル粒子表面に被覆する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム複合金属酸化物の合成用原料として用いる金属水酸化物であって、水酸化ニッケル粒子表面、またはMg、Mn、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種の元素を固溶/共沈させた水酸化ニッケルの粒子表面にAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Moから選ばれる少なくとも1種の元素の水酸化物または酸化物が被覆されていることを特徴とする非水電解液電池活物質用原料複合金属水酸化物。

【請求項2】複合金属水酸化物は、球状または楕円球状である。請求項1記載の非水電解液電池活物質用複合金属水酸化物。

【請求項3】請求項1及び2記載の非水電解液電池活物質用原料複合金属水酸化物を原料に用いて合成される非水電解液電池用活物質リチウム複合金属酸化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液電池の正極活物質リチウム複合金属酸化物及びこの合成用原料として用いる複合金属水酸化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化、小型化が急激に進んでいる。それに伴い、これら電子機器に使用される電池においても小型軽量化、高エネルギー密度化、長寿命化が強く求められている。

【0003】このような状況から、高い充放電電圧を示すリチウム複合金属酸化物、例えば LiCoO_2 （特開昭63-59507号）や、さらに高容量を目指した LiNiO_2 （米国特許第4302518号明細書）が報告されている。特に LiNiO_2 は LiCoO_2 に比べ、高エネルギー密度が期待されるが、結晶中に欠陥を生じやすく、活物質として安定性が悪い。また充電時の分極が大きく、 Li を十分引き抜く前に電解液の酸化分解電圧に達するため、期待されるほど大きい容量は得られなかった。さらに、充電時の熱安定性が悪いという問題もある。特に、正極活物質と非水電解液との反応に起因する発熱挙動が安全性上大きな問題である。

【0004】このような問題を解決するために Ni の一部を Al 、 Mn 、 Co など他の元素に置換したものを正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入・脱離を利用した非水電解液二次電池が提案されている。

【0005】これら Ni の一部を Al 、 Mn 、 Co など他の元素で置換したリチウム複合金属酸化物の製造方法としては、 Al 、 Mn 、 Co 、 Ni などの酸化物または水酸化物粉末と水酸化リチウムを混合して焼成する方法が知られている。しかしこの方法では各元素の分散状態が均一でなくムラが生じやすいうえ、結晶中に欠陥を生じやすく、このため良好な放電特性を有する非水電解液電池用活物質は得られていない。

【0006】これを解決するために Al 、 Mn 、 Co など他の元素を固溶/共沈させることによって各元素の混合・分散状態を均一にした固溶/共沈水酸化ニッケルまたは酸化物を原料とし、これを水酸化リチウムと混合・焼成することによって製造する方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 Al 、 Mn 、 Co など他の元素を固溶/共沈させた水酸化ニッケル原料においては、原料のタップ密度が著しく低下し、これが焼成後のリチウム複合金属酸化物のタップ密度に影響を及ぼす。また、3価以上の価数を持つ元素を固溶/共沈させた水酸化ニッケルにおいては、過剰の正電荷を補償するために、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- などの不純物となる陰イオンが結晶層間に取り込まれやすい。 SO_4^{2-} はリチウム複合酸化物に焼成後も不純物として残存しやすく、放電特性に影響を及ぼし、 NO_3^- は焼成中に NO_x が発生するので好ましくない。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは Mg 、 Al 、 Mn 、 Fe 、 Co など他の元素を固溶/共沈させた水酸化ニッケルについて鋭意検討した結果、他の固溶/共沈元素がタップ密度低下に及ぼす寄与の大きさが、 $\text{Al} > \text{Mn} \geq \text{Fe} \geq \text{Co} > \text{Mg}$ の順であることを見いだした。

【0009】また、 Mg 、 Al 、 Mn 、 Fe 、 Co など他の元素を固溶/共沈させた水酸化ニッケルにおいて、固溶/共沈元素が陰イオン残存量増加に及ぼす寄与の大きさは、 $\text{Al} > \text{Mn} \geq \text{Fe} \geq \text{Co} \geq \text{Mg}$ の順であることも見いだした。これは Mg 、 Al 、 Mn 、 Fe 、 Co のうち Mg 、 Mn 、 Fe 、 Co は2価の状態では固溶/共沈させることができるが、 Al を2価で固溶/共沈させることは不可能であるためと考えられる。

【0010】そこでこれらの課題を解決するために、水酸化ニッケルに固溶/共沈させるとタップ密度を著しく低下させる元素や3価以上の原子価をとりやすく陰イオン残存量を増加させる元素は固溶/共沈させずに、水酸化ニッケル粒子表面に被覆することを特徴とする、本発明の完成に至った。粉末で混合するよりも表面に被覆する方が各元素の混合状態が良好であると考えられる。また、配合する元素の種類及び割合によってタップ密度低下及び陰イオン残存量増加への寄与は変わってくるので、その目的とする組成に応じて、固溶/共沈させる元素及び粒子表面に被覆する元素を適切に選択し、タップ密度の著しい低下及び陰イオン残存量の増加を抑制する。

【0011】即ち、本発明は、水酸化ニッケル粒子表面、または Mg 、 Mn 、 Fe 、 Co から選ばれる少なくとも1種の元素を固溶/共沈させた水酸化ニッケル粒子表面に Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Y 、 Zr 、 Mo から選ばれる少なくとも1種の元素の水酸化

物または酸化物を被覆した、非水電解液電池用リチウム複合金属酸化物の合成用原料である複合金属水酸化物、及びこれを原料に用いて合成される非水電解液電池用活物質リチウム複合金属酸化物を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる非水電解液電池活物質用複合金属水酸化物の実施形態について説明する。本発明の複合金属水酸化物は、水酸化ニッケル粒子表面、またはMg、Mn、Fe、Coから選ばれる少なくとも1種の元素を固溶/共沈させた水酸化ニッケルの粒子表面にAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Moから選ばれる少なくとも1種の元素の水酸化物または酸化物を被覆したものである。

【0013】本実施形態において、複合金属水酸化物の製造法は2段階から成り、第一段階では、反応温度、pHを制御し、反応槽に金属塩水溶液、アルカリ金属水酸化物水溶液、錯形成剤水溶液、還元剤水溶液を連続的に供給、採取することでその物性が制御された球状または楕円球状の異種元素固溶/共沈水酸化ニッケル母粒子を得る。その後第二段階では、第一段階で得た母粒子を水中に分散させスラリーとし、温度、pHを制御しながら、被覆したい金属塩水溶液、錯形成剤水溶液、アルカリ金属水酸化物水溶液を供給し、母粒子に金属水酸化物または酸化物が被覆された複合金属水酸化物を得る。

【0014】上記第一段階の異種元素固溶/共沈水酸化ニッケルにおける異種元素の配合割合は特に制限されないが、Ni系、Ni-Co系、Ni-Mn系、Ni-Co-Mn系を基本組成とし、Mg、Feは複合金属水酸化物中の金属分に対して0.1~5モル%が好ましい。

【0015】上記第二段階で得る複合金属水酸化物における被覆層の金属分の割合は、複合金属水酸化物中の金属分に対して0.1~30モル%が好ましく、特に1~10モル%が好ましい。

【0016】本発明の複合金属水酸化物は、レーザー法による測定法で求めた平均粒子径が、特に制限されないが、0.1~50 μ m、好ましくは5~20 μ mの範囲である。

【0017】本発明に使用される金属塩としては水溶性のものであれば特に制限されないが、無機塩としては硫酸塩、硝酸塩、塩化物塩などが、また、有機塩としては酢酸塩、蔞酸塩、クエン酸塩などが挙げられる。金属塩水溶液としては金属分0.5~3.5モル/L程度で用いるのが好ましい。

【0018】また錯形成剤としては、硫酸アンモニウム・硝酸アンモニウム・アンモニア水・アンモニアガスなどのアンモニウムイオン供給体、グリシン・グルタミン酸・エチレンジアミン四酢酸などのアミノカルボン酸またはそれらの塩、シュウ酸・リンゴ酸・クエン酸・サリチル酸などのオキシカルボン酸またはそれらの塩が挙げられるが、好ましくはアンモニウムイオン供給体であ

る。錯形成剤の供給方法は特に制限されず、錯形成剤単独で供給しても、金属塩水溶液に予め混合しておいても、両方併用してもよい。

【0019】還元剤は水酸化ニッケルにCo、Mnなどの2価以外にも複数の価数をとる元素を固溶/共沈させる場合において、2価の状態で固溶/共沈させるために用いるものであり、亜硫酸ナトリウムなどの亜硫酸塩、亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩、次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸塩、ヒドラジンなどが挙げられる。還元剤の供給方法も特に制限されず、単独で供給しても、予め金属塩水溶液に混合しておいても、両方併用してもよい。

【0020】アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられる。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【0022】実施例1

金属塩水溶液として、硫酸ニッケルと硫酸コバルトの混合水溶液を、錯形成剤として硫酸アンモニウム水溶液を、還元剤としてヒドラジン水溶液を、アルカリ金属水溶液として水酸化ナトリウム水溶液を、被覆金属塩水溶液として硝酸アルミニウム水溶液を用い、次のように行なった。

【0023】即ち、反応槽内に原料液としてモル比Ni:Co=80:15の1.9モル/L硫酸ニッケル硫酸コバルト混合水溶液を300mL/min、6モル/Lの硫酸アンモニウム水溶液を150mL/min、1wt%ヒドラジン水溶液を20mL/minで同時に連続供給した。また、10モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液を、反応槽内のpHが12.5に維持されるよう自動供給を行なった。反応槽内の温度は45℃に維持し、攪拌機により常に攪拌した。生成したコバルト固溶/共沈水酸化ニッケルは、オーバーフロー管からオーバーフローさせて取り出し、水洗、脱水、乾燥した。次に、別の反応槽で上記のコバルト固溶/共沈水酸化ニッケル母粒子を水に分散させてスラリーとした。反応槽温度を30℃、pHを8~9に維持し、攪拌しながら、1モル/L硝酸アルミニウム水溶液を100mL/minで供給し、コバルト固溶/共沈水酸化ニッケルの粒子表面に水酸化アルミニウムを被覆し、水洗、脱水、乾燥して、Ni:Co:Al=80:15:5のAl被覆複合金属水酸化物を得た。

【0024】実施例2

水酸化ニッケル母粒子を得るための原料金属塩水溶液をNi:Co:Mn=65:20:10とした以外は実施例1と同様に行なって、Ni:Co:Mn:Al=65:20:10:5のAl被覆複合金属水酸化物を得

た。

【0025】実施例3

原料金属塩水溶液をNi:Co:Mg=78:15:2とし、被覆金属塩水溶液を1モル/L硫酸鉄水溶液とした以外は、実施例1と同様に行なって、Ni:Co:Mg:Fe=78:15:2:5のFe被覆複合金属水酸化物を得た。

【0026】実施例4

原料金属塩水溶液を1.9モル/L硫酸ニッケル単独とし、還元剤水溶液は供給せずに、あとは実施例1と同様に行なって、Ni:Al=75:25のAl被覆複合金属水酸化物を得た。

【0027】比較例1

原料金属塩水溶液をNi:Co:Al=80:15:5の割合で硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硝酸アルミニウムを混合し、金属分2モル/Lの原料液とし、これを300mL/min、1%ヒドラジン水溶液20mL/minで同時に連続供給した。10モル/L水酸化ナトリウム水溶液を反応槽内のpHが10.3に維持されるよう自動供給した。反応槽内の温度は45℃に維持し、攪拌機で常に攪拌した。得られたCo、Al固溶/共沈水酸化ニッケルはオーバーフローさせて取り出し、水洗、脱水、乾燥して、Ni:Co:Al=80:15:5の全固溶/共沈水酸化物を得た。

【0028】比較例2

原料金属塩水溶液をNi:Co:Mn:Al=65:20:10:5とし、あとは比較例1と同様に行なって全*

*固溶/共沈水酸化物を得た。

【0029】比較例3

原料金属塩水溶液をNi:Co:Mg:Fe=78:15:2:5とし、これを300mL/min、6モル/L硫酸アンモニウム水溶液150mL/min、1%ヒドラジン水溶液20mL/minで同時に連続供給した。10モル/L水酸化ナトリウム水溶液を反応槽内のpHが12.5に維持されるよう自動供給した。あとは比較例1と同様に行なって全固溶/共沈水酸化物を得た。

【0030】比較例4

原料金属塩水溶液をNi:Al=75:25とし、還元剤水溶液は供給せずに、あとは比較例1と同様に行なって、全固溶/共沈水酸化物を得た。

【0031】実施例1～4及び比較例1～4によって得られた一部の金属を表面に被覆した複合金属水酸化物及び全金属固溶/共沈水酸化物の平均粒径、タップ密度及び陰イオン残存量は表1の通りである。なお平均粒径はレーザー法より求めた体積基準の平均粒径である。タップ密度は、容積20cm³の容器に粉末を満たし、40mmストロークで200回タッピングした後の粉体部容積で満たした粉末の重量を割ることにより求めた。また、SO₄²⁻はバリウム塩重量法により、NO₃⁻はイオンクロマト法により求めた。

【0032】

【表1】

	組成	平均粒径 (μm)	タップ密度 (g/cm ³)	SO ₄ +NO ₃ (wt%)
実施例1	Ni:Co:Al 80:15:5	10.1	1.59	0.18
実施例2	Ni:Co:Mn:Al 65:20:10:5	10.5	1.35	0.21
実施例3	Ni:Co:Mg:Fe 78:15:2:5	9.8	1.92	0.15
実施例4	Ni:Al 75:25	13.0	1.54	0.13
比較例1	Ni:Co:Al 80:15:5	9.3	1.29	0.88
比較例2	Ni:Co:Mn:Al 65:20:10:5	9.6	0.91	1.02
比較例3	Ni:Co:Mg:Fe 78:15:2:5	9.4	1.77	0.91
比較例4	Ni:Al 75:25	12.2	1.21	1.04

【0033】実施例1～4及び比較例1～4で得られた一部の金属を表面に被覆した複合金属水酸化物及び全金属固溶/共沈水酸化物を水酸化リチウム—水塩と混合 (Li:金属分=1:1.03)、酸素気流中で焼成 (650℃ 5hr 仮焼成後750℃ 10hr 本焼成)を行ない、リチウム複合金属水酸化物を得た。一部元素被覆複合金属水酸化物から合成したリチウム複合金属

水酸化物の粒子断面における特性X線元素分布分析を行ない、元素分布状態が全金属固溶/共沈水酸化物原料から合成したものと変わらないことを確認できた。これらリチウム複合水酸化物の平均粒径、タップ密度及び陰イオン残存量は表2の通りである。

【表2】

	組成	平均粒径 (μm)	タップ密度 (g/cm ³)	SO ₄ +NO ₃ (wt%)
実施例1	Ni:Co:Al 80:15:5	12.3	2.21	0.17
実施例2	Ni:Co:Mn:Al 65:20:10:5	11.8	2.04	0.2
実施例3	Ni:Co:Mg:Fe 78:15:2:5	11.1	2.16	0.08
実施例4	Ni:Al 75:25	14.3	2.07	0.13
比較例1	Ni:Co:Al 80:15:5	11.2	1.93	0.86
比較例2	Ni:Co:Mn:Al 65:20:10:5	11.4	1.87	1.00
比較例3	Ni:Co:Mg:Fe 78:15:2:5	11.0	1.89	0.87
比較例4	Ni:Al 75:25	13.9	1.86	1.01

【0034】表2に示したリチウム複合金属酸化物をコ *た。得られた放電容量を表3に示す。
インセルを用いて充放電評価した。負極は金属Liと 【0035】
し、電解液は同体積のPCとDMEを混合し、これに1 【表3】
モル/LとなるようLiClO₄を溶解したものをを用い*20

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
放電容量 (mAh/g)	153	149	151	150
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
放電容量 (mAh/g)	147	146	148	146

【0036】以上の結果から本発明による、構成元素の
一部を固溶/共沈させずに表面被覆する複合金属水酸化
物は、構成元素すべてを固溶/共沈させる固溶/共沈水
酸化物に比べて、タップ密度が大きく、陰イオン残存量 30
が少ないという特徴を持つ非水電解液電池用活物質リチ
ウム複合金属酸化物の合成用原料である。また、これを※

※原料に用いて合成されるリチウム複合金属酸化物は、構
成元素すべてを固溶/共沈させる固溶/共沈水酸化物を
原料に用いて合成されるリチウム複合金属酸化物に比べ
て、タップ密度が大きく、陰イオン残存量が少なく、放
電容量に優れているという特徴を持つ非水電解液電池用
活物質である。

フロントページの続き

(72)発明者 嶋川 守

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

(72)発明者 飯田 得代志

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株
式会社田中化学研究所内

Fターム(参考) 4G048 AA02 AA03 AA04 AA05 AB02
AB04 AC06 AD04 AE05 AE08
5H003 AA01 BB05 BC01 BC05